



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 23 976 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 08 F 2/00
C 08 F 14/06
F 28 F 1/40

②1 Aktenzeichen: 197 23 976.5
②2 Anmeldetag: 6. 6. 97
④3 Offenlegungstag: 10. 12. 98

DE 197 23 976 A 1

⑦1 Anmelder:
Vinnolit Kunststoff GmbH, 85737 Ismaning, DE

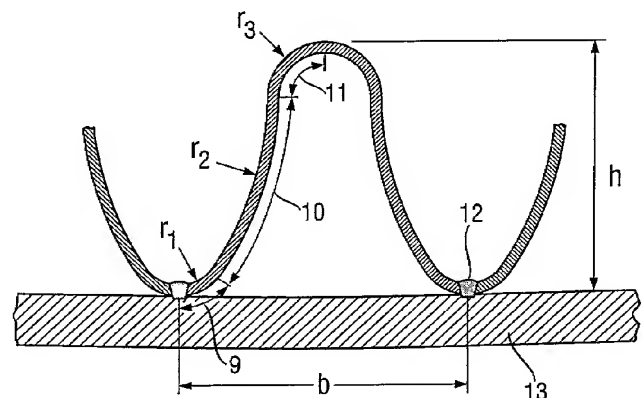
⑦2 Erfinder:
Kirschner, Jürgen, Dipl.-Ing., 50389 Wesseling, DE;
Schäfer, Roland, Dipl.-Ing., 50259 Pulheim, DE;
Wiemer, Hardo, Dipl.-Ing., 51061 Köln, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Vorrichtung zur Durchführung von Polymerisationsverfahren

⑤7 Gegenstand der Erfindung ist eine Vorrichtung zur Durchführung von Polymerisationsverfahren umfassend einen üblicherweise zylindrischen Reaktionsbehälter 1 mit Zu- und Ableitungen 2, 3, mindestens einem mehrflügeligen Rührwerk 4, gegebenenfalls weiteren Einbauten wie ein oder mehrere Stromstörbleche 5 und einem an der Innenwand des Behälters angebrachten Wärmetauscher 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmetauscher aus glockenförmig geformten Profilen besteht, welche auf der Innenwand aufgeschweißt sind.



DE 197 23 976 A 1

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Durchführung von Polymerisationsverfahren sowie Polymerisationsverfahren unter Verwendung der Vorrichtung.

Es ist bekannt, bei der Durchführung von Polymerisationsprozessen zur Wärmeabfuhr bzw. zur Wärmezufuhr temperierbare Reaktionsbehälter einzusetzen. Derartige Reaktionsbehälter können durch einen außen angebrachten Mantel gekühlt oder beheizt werden. Mit zunehmendem Volumen der Reaktionsbehälter oder bei Druckreaktoren wird mit der dabei verbundenen zunehmenden Wanddicke der Wärmeaustausch in herkömmlichen Doppelwandreaktoren jedoch stark reduziert.

In der DE-A 2032700 wird vorgeschlagen, den Wärmeaustausch bei Großraum-Autoklaven durch den Einsatz von speziellen Rührwerken und den Einbau von Stromleitblechen zu verbessern. Diese Maßnahme allein kann jedoch den Wärmeaustausch nicht im erforderlichen Maß verbessern.

Aus der US-A 4552724 ist ein Druckreaktor mit dicker drucktragender Wand nach außen und dünner wärmeübertragender Wand nach innen bekannt, wobei Innenwand und Außenwand durch Stützeinrichtungen im Abstand gehalten werden und dadurch Kanäle für den Fluß der Kühlflüssigkeit gebildet werden. Die Innenwand wird aus mehreren miteinander und mit den Stützstegen verschweißten Metallbändern gebildet. Eine ähnliche Vorrichtung ist aus der EP-A 395080 bekannt, mit dem Unterschied, daß die Innenwand aus einem einzigen Metallstück gefertigt ist, und die innere Hülle nicht mit der äußeren Wand verschweißt ist, sondern eingeschrumpft wird. Durch die dünnere Innenwand wird zwar der Wärmedurchgang verbessert, nachteilig ist aber, daß die Wärmetauschfläche gegenüber herkömmlichen Doppelwandreaktoren nicht vergrößert wird.

Mit der EP-A 12410 wird eine Vorrichtung beschrieben, die im Wesentlichen die Anbringung einer gewickelten Halbrohrschlange auf der Innenwand des Behälters zum Inhalt hat, so daß eine vergrößerte Wärmetauschfläche und ein besserer Wärmedurchgang erreicht wird. Die Wärmetauschfläche ist um 57% gegenüber der glatten Behälterwand vergrößert, wobei dieser Wert den Maximalwert bei eng gewickelten Halbrohren darstellt. Nachteilig ist, daß die Verschweißung von Halbrohren mit der Behälterwand spaltartige Vertiefungen schafft, welche die Bildung von Anbakkungen begünstigen. Außerdem führt die nur leicht geneigte Oberfläche der horizontal gewickelten Halbrohre zu Produktablagerungen bei der Entleerung des Behälters. Darüberhinaus sind die Bedingungen für die Verschweißung der Halbrohre bei enger Wicklung ungünstig.

Es bestand somit die Aufgabe, einen Reaktionsbehälter mit Wärmetauschflächen zur Verfügung zu stellen, wobei durch geeignete Profilgebung der Wärmetauschflächen eine möglichst große Wärmetauschfläche erhalten werden sollte, ohne daß durch spaltartige Vertiefungen die Gefahr der Bildung von Anlagerungen des Reaktionsproduktes besteht.

Gegenstand der Erfindung ist eine Vorrichtung zur Durchführung von Polymerisationsverfahren umfassend einen üblicherweise zylindrischen Reaktionsbehälter **1** mit Zu- und Ableitungen (**2**, **3**), mindestens einem mehrflügeligen Rührwerk **4**, gegebenenfalls weiteren Einbauten wie ein oder mehrere Stromstörbleche **5** und einem an der Innenwand des Behälters angebrachten Wärmetauscher **6**, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmetauscher aus glockenförmig geformten Profilen besteht, welche auf der Innenwand aufgeschweißt sind.

Die Vorrichtung wird nachfolgend anhand von Zeichnungen näher erläutert. Die Zeichnungen zeigen schematische

Darstellungen eines bevorzugten Ausführungsbeispiels:

Fig. 1 zeigt einen Querschnitt des erfindungsgemäß ausgerüsteten Reaktionsbehälters.

Fig. 2 zeigt einen Querschnitt der glockenförmigen Profile des Wärmetauschers.

Bei dem Reaktionsbehälter **1** aus **Fig. 1** handelt es sich um einen Behälter der zur Durchführung von radikalischen Polymerisationen ethylenisch ungesättigter Monomere eingesetzt wird. Bevorzugt sind Stahlbehälter mit im wesentlichen zylindrischer Form mit Klöpfer-, Korb- oder Flachboden und mit aufgesetztem Deckel. Der Reaktionsbehälter **1** verfügt normalerweise über eine oder mehrere Zuleitungen **2** für den Stoffeintrag, beispielsweise für den Stoffeintrag der für eine Polymerisation erforderlichen Edukte wie Ansatzwasser, Monomer, Schutzkolloide, Emulgatoren, Initiatoren sowie Keimlatizes. Weiter umfaßt der Reaktionsbehälter ein oder mehrere Ableitungen **3** zur Entleerung des Reaktors. Die Zu- und Ableitungen sind im allgemeinen über Ventile mit dem Behälter verbunden.

Zur Rührung des Reaktionsansatzes ist der Reaktionsbehälter **1** mit einem mehrflügeligen Rührwerk **4** versehen, welches zentrisch im Reaktionsbehälter eingebaut ist, so daß die Rührerschaftachse mit der Längsachse des Reaktionsbehälters **1** zusammenfällt. Der Rührer kann von oben oder unten in den Reaktionsbehälter eingebaut werden. Einrichtungen zum Antrieb des Rührers sind dem Fachmann bekannt und daher nicht in **Fig. 1** wiedergegeben. Zur Optimierung der Strömungsverhältnisse im Reaktionsbehälter **1** kann dieser gegebenenfalls noch mit einem oder mehreren Stromstörungsblechen **5** ausgerüstet sein.

Im zylindrischen Teil des Behälters ist der Wärmetauscher **6** aus glockenförmigen Profilen aufgeschweißt. Zur Beschickung mit Heizmedium, beispielsweise Dampf, oder mit Kühlmedium, beispielsweise Wasser, ist der Wärmetauscher **6** mit Eintrittsstutzen **7** und Austrittsstutzen **8** ausgerüstet.

In **Fig. 2** ist die Form und die Anordnung des Glockenprofils an der Behälterwand im Schnitt dargestellt. Das Glockenprofil ist dadurch charakterisiert, daß es im Wechsel konkav und konvex geformt ist. Das Glockenprofil ist vorzugsweise im Verlauf von drei Abschnitten, die sich in spiegelbildlicher Symmetrie wiederholen, mit drei verschiedenen Krümmungsradien versehen, wobei der Krümmungsradius r_2 des konkaven Abschnitts **10** größer ist als der Krümmungsradius r_3 des konvexen Abschnitts **11** und größer als der Krümmungsradius r_1 des konkaven Abschnitts **9** des Glockenprofils. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis r_2/r_3 von 2 : 1 bis 10 : 1 und das Verhältnis r_2/r_1 von 2 : 1 bis 20 : 1. Der Radius r_1 beträgt vorzugsweise von 5 mm bis 25 mm, der Radius r_2 vorzugsweise von 25 mm bis 500 mm und der Radius r_3 vorzugsweise von 10 bis 50 mm. Die Profilhöhe h der glockenförmigen Profile beträgt vorzugsweise von 50 mm bis 200 mm. Die Profildicke b beträgt vorzugsweise 50 mm bis 500 mm.

Bevorzugt ist auch, daß die Glockenprofile mittels Stumpfschweißnähten (Kehlschweißnähten) **12** mit der Behälterinnenwand **13** und untereinander verschweißt sind, wobei die Profile im Abschnitt **9** an der Schweißnahtseite vorzugsweise parallel zur Behälterinnenwand auslaufen. Die glockenförmigen Profile sind wie in **Fig. 2** gezeigt abstandsfrei aneinander geschweißt. Die Glockenprofile werden aus nichtrostenden Materialien, vorzugsweise Stahlblechen mit einer Dicke von 1 bis 8 mm, gefertigt.

Die Glockenprofile können in einem Winkel von 0° bis 90° zur Längsachse des Reaktionsbehälters auf die Behälterinnenwand **13** aufgeschweißt werden. Vorzugsweise werden die glockenförmigen Profile vertikal, das heißt in einem Winkel von 0° zur Längsachse angebracht. Die offenen En-

den der glockenförmigen Profile werden vorzugsweise mit profilierten Formstücken, beispielsweise 180°-Bögen mit gleichartigem Glockenprofil, so verschweißt, daß eine mäanderförmige Durchleitung des Heiz- bzw. Kühlmediums durch die Wärmetauschkonstruktion ermöglicht wird. Vorzugsweise wird der gesamte zylindrische Bereich der Behälterinnenwand mit den glockenförmigen Profilen ausgestattet. Es können aber auch nur ein oder mehrere Teilbereiche mit diesen Wärmetauschern ausgestattet werden.

Die Zu- und Abführung des Heiz- bzw. Kühlmediums erfolgt vorzugsweise durch Bohrungen in der Behälterwand unterhalb der Profile, wobei die offenen Enden der Profile hinter den Bohrungen mit Platten oder Formstücken verschlossen werden. Die gesamte Wärmetauschkonstruktion kann auf diese Weise mit einer Zu- und Abführöffnung für Heiz- bzw. Kühlmedium versehen sein, wobei alle Profile mäanderförmig hintereinander durchflossen werden. Es können jedoch auch mehrere Einzelwärmetauscher mit getrennten Zu- und Abführöffnungen gebildet werden, wobei die Heiz- bzw. Kühlmedium-Zuführ- und -Abführleitungen auf der Außenseite des Behälters jeweils vereinigt werden können.

In einer bevorzugten Ausführungsform können bei vertikaler Anordnung der glockenförmigen Profile auch Profile mit wechselnder Höhe h aneinandergeschweißt werden. Vorzugsweise wird dabei so vorgegangen, daß Abschnitte von 2 bis 50 glockenförmigen Profile mit einer Höhe h_1 von 50 bis 200 mm mit einem Profil mit einer Höhe h_2 von 100 bis 500 mm unterbrochen werden, wobei das Verhältnis h_1/h_2 vorzugsweise größer 2 ist. Mit dieser Maßnahme lassen sich die Strömungsverhältnisse im Reaktionsbehälter so beeinflussen, daß der Einbau von Stromstörungsblechen entbehrlich wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verfahren zur Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in wäßrigem Medium unter Verwendung der erfindungsgemäßen Vorrichtung. Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere sind Vinylchlorid, Vinylester wie Vinylacetat, (Meth)acrylsäureester wie Methylmethacrylat oder Butylacrylat, Olefine wie Ethylen oder Vinylaromaten wie Styrol. Geeignete Verfahren zur Polymerisation in wäßrigem Medium sind die Suspensions-, Emulsions- und Mikrosuspensions-Polymerisation. Diese Polymerisationsverfahren sind dem Fachmann aus der Literatur bekannt und bedürfen daher keiner näheren Erläuterung.

Besonders bevorzugt wird die Verwendung der erfindungsgemäßen Vorrichtung bei der radikalischen Polymerisation von Vinylchlorid, gegebenenfalls in Gegenwart von weiteren Comonomeren, in wäßrigem Medium nach den Verfahren der Suspensions-, Emulsions- und Mikrosuspensions-Polymerisation.

Mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung wird die Wärmetauschoberfläche gegenüber bisher aus dem Stand der Technik bekannten Vorrichtungen deutlich vergrößert. Während bei der Vorrichtung gemäß EP-A 12410 von einer Vergrößerung der Wärmetauschoberfläche um 57% gegenüber der glatten Behälterwand berichtet wird, erhält man bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung eine Vergrößerung der Wärmetauschoberfläche um das 1,7- bis 2,6fache, verglichen mit der glatten Wand. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Vorrichtung besteht darin, daß durch die Glockenform der Profile die Anschweißung an der Wand erleichtert wird, und spaltartige Vertiefungen, welche die Anbackung von Reaktionsprodukt fördern, nicht auftreten. Besonders vorteilhaft zur Vermeidung von Anbackungen ist die vertikale Anordnung der Profile. Bei dieser Vorgehensweise kann durch Kombination von Profilen unterschiedlicher Höhe eine Stromstörern vergleichbare Wirkung erzielt werden.

Die mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung erreichbaren Vorteile werden anhand der folgenden Beispiele dargelegt:

Vergleichsbeispiel 1

Es wurde gemäß Beispiel 3 der EP-A 12410 vorgegangen: Ein für einen Druck von 17 bar ausgelegter, stehend angeordneter, 25 m³ fassender, mit einem Rührwerk versehener zylindrischer Behälter, auf dessen Innenwand eine Halbrohrschlange mit 3 mm Wandstärke und einem Innendurchmesser von 100 mm aufgeschweißt war, wurde mit 24 m³ Wasser mit 20°C gefüllt. Nach Einschalten des Rührers wurde durch die Halbrohrschlange Heißwasser mit 95°C hindurchgeleitet und die Aufheizzeit bis zum Erreichen einer Wassertemperatur von 55°C im Behälter ermittelt. Die Aufheizzeit betrug 20 Minuten; die pro Zeiteinheit zugeführte Wärmemenge betrug 2970 kW.

Beispiel 2

Es wurde analog Vergleichsbeispiel 1 vorgegangen, mit dem Unterschied, daß anstelle der Halbrohrschlange glockenförmige Profile mit 3 mm Wandstärke, einer Profilhöhe h von 65 mm und einer Profilbreite b von 77 mm auf die Behälterinnenwand aufgeschweißt waren. Nach Einschalten des Rührers wurde durch die die Glockenprofile Heißwasser mit 95°C mit gleicher Umwälzmenge wie in Beispiel 1 hindurchgeleitet und die Aufheizzeit bis zum Erreichen einer Wassertemperatur von 55°C im Behälter ermittelt. Die Aufheizzeit betrug 14 Minuten; die pro Zeiteinheit zugeführte Wärmemenge betrug 4240 kW, d. h. 141% der Wärmemenge gemäß Vergleichsbeispiel 1.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Durchführung von Polymerisationsverfahren umfassend einen üblicherweise zylindrischen Reaktionsbehälter (1) mit Zu- und Ableitungen (2, 3), mindestens einem mehrflügeligen Rührwerk 4, gegebenenfalls weiteren Einbauten wie ein oder mehrere Stromstörbleche (5) und einem an der Innenwand des Behälters angebrachten Wärmetauscher (6), **dadurch gekennzeichnet**, daß der Wärmetauscher aus glockenförmig geformten Profilen besteht, welche auf der Innenwand aufgeschweißt sind.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die glockenförmigen Profile im Wechsel konkav und konvex geformt sind und im Verlauf von drei Abschnitten, die sich in spiegelbildlicher Symmetrie wiederholen, mit drei verschiedenen Krümmungsradien r_1 , r_2 und r_3 versehen sind, wobei die Profile an der Schweißnahtseite vorzugsweise parallel zur Behälterinnenwand (13) auslaufen.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Krümmungsradius r_2 des konkaven Abschnitts (10) größer als der Krümmungsradius r_3 des konvexen Abschnitts (11) und größer als der Krümmungsradius r_1 des konkaven Abschnitts (9) des Glockenprofils ist, wobei das Verhältnis r_2/r_3 von 2 : 1 bis 10 : 1 und das Verhältnis r_2/r_1 von 2 : 1 bis 20 : 1 beträgt, und der Radius r_1 von 5 mm bis 25 mm, der Radius r_2 von 25 mm bis 500 mm, der Radius r_3 von 10 bis 50 mm beträgt, und die Profilhöhe h der glockenförmigen Profile von 50 mm bis 200 mm und die Profilbreite b von 50 mm bis 500 mm beträgt.
4. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Glockenprofile mittels Stumpfschweißnähten (12) mit der Behälterinnenwand (13)

und untereinander verschweißt sind.

5. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Glockenprofile in einem Winkel von 0° zur Längsachse des Reaktionsbehälters auf die Behälterinnenwand **13** aufgeschweißt sind. 5

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß Profile mit wechselnder Höhe h aneinandergeschweißt werden.

7. Verfahren zur Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in wäßrigem Medium unter Verwendung einer Vorrichtung gemäß Anspruch 1 bis 6. 10

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine radikalischen Polymerisation von Vinylchlorid, gegebenenfalls in Gegenwart von weiteren Comonomeren, in wäßrigem Medium nach den Verfahren der Suspensions-, Emulsions- und Mikrosuspensions-Polymerisation, durchgeführt wird. 15

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

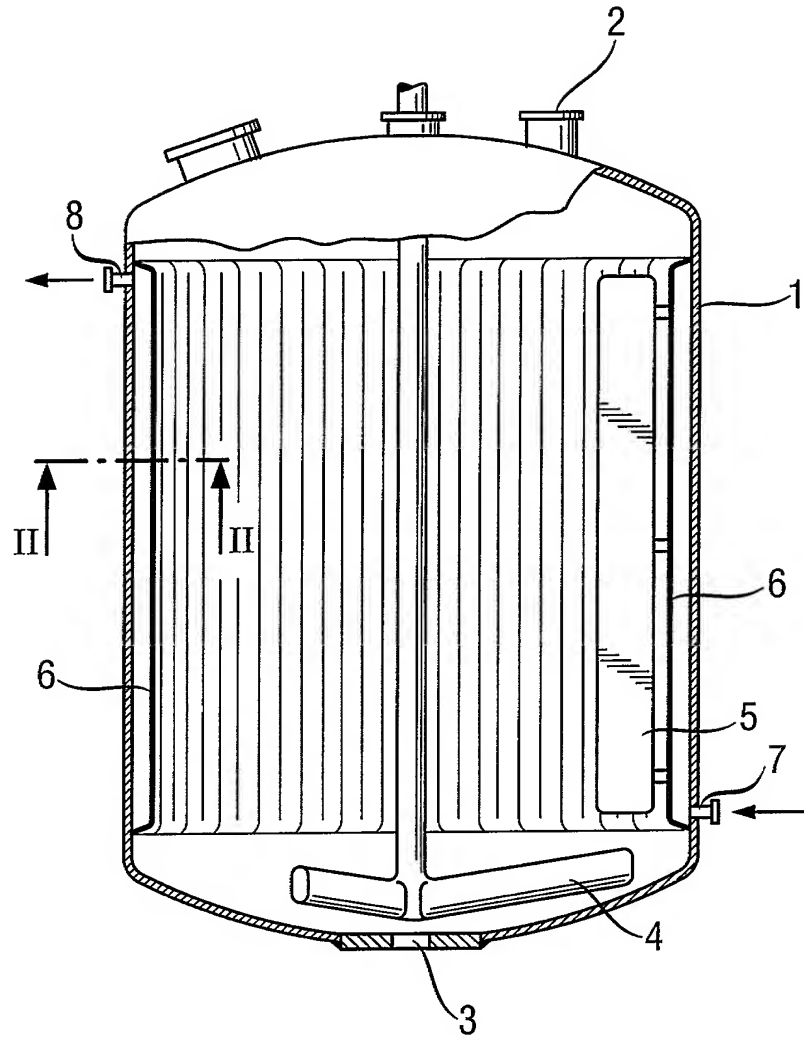
50

55

60

65

Fig. 1



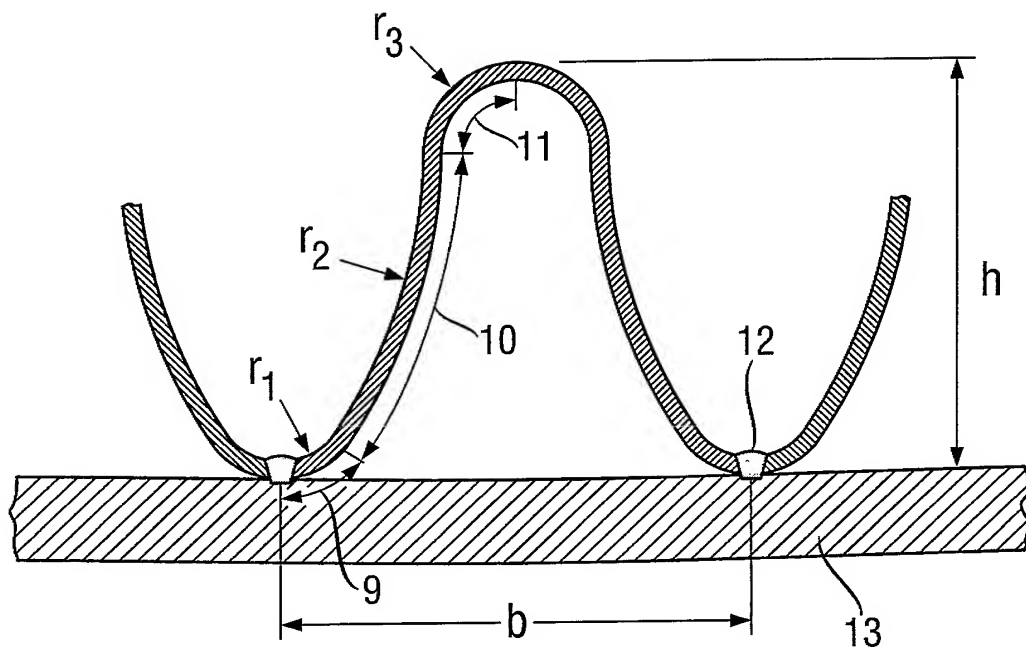


Fig. 2

PUB-NO: DE019723976A1
DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 19723976 A1
TITLE: Vertical, cylindrical, stirred reactor for e.
g. polymerisation of ethylenic- and vinyl
chloride monomers and comonomers
PUBN-DATE: December 10, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KIRSCHNER, JUERGEN DIPL ING	DE
SCHAEFER, ROLAND DIPL ING	DE
WIEMER, HARDO DIPL ING	DE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
VINNOLIT KUNSTSTOFF GMBH	DE

APPL-NO: DE19723976

APPL-DATE: June 6, 1997

PRIORITY-DATA: DE19723976A (June 6, 1997)

INT-CL (IPC): C08F002/00 , C08F014/06 , F28F001/40

EUR-CL (EPC): F28D001/06 , B01J019/00 , B01J019/18

ABSTRACT:

CHG DATE=19990905 STATUS=C>New equipment carries out

polymerisation. Its cylindrical reaction vessel (1) has supply and offtake connections (2, 3) and a multi-bladed stirrer (4). As appropriate, further internal structures e.g. baffles (5) are contained. There is also a novel internal heat exchanger comprising a series of shell profiles welded to the inner wall, which are bell-shaped in cross section. Also claimed is a method of polymerising ethylenic unsaturated monomers in aqueous solution, using the equipment as described.